

电晕放电处理水中烟嘧磺隆实验研究

刘寅欣, 夏崇杰, 张 静, 张丝雨, 沈欣军*

沈阳工业大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳

收稿日期: 2023年5月2日; 录用日期: 2023年6月1日; 发布日期: 2023年6月9日

摘 要

通过单因素实验法, 研究了初始浓度、过硫酸盐浓度和溶液pH对电晕放电等离子体协同过硫酸盐对于水中烟嘧磺隆处理效果的影响, 以期找到对处理效果影响最大的因素, 并对电晕放电的降解机理进行了分析。实验结果表明, 样品的初始浓度、过硫酸盐浓度对于等离子体处理烟嘧磺隆的影响较小, pH对于烟嘧磺隆处理效果影响较大, 处理烟嘧磺隆的最佳条件为电源电压24 kV, 初始浓度40 mg/L, 过硫酸盐浓度3.5 g/L, pH5。

关键词

电晕放电, 烟嘧磺隆降解, 低温等离子体

Experimental Study on Treatment of Nicotinsulfuron in Water by Corona Discharge

Yinxin Liu, Chongjie Xia, Jing Zhang, Siyu Zhang, Xinjun Shen*

School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang Liaoning

Received: May 2nd, 2023; accepted: Jun. 1st, 2023; published: Jun. 9th, 2023

Abstract

In this paper, the effects of initial concentration, persulfate concentration and solution pH on the treatment of fumisulfuron in water by corona discharge plasma and persulfate were studied by single factor experiment, in order to find out the most influential factors, and the degradation mechanism of corona discharge is analyzed. The experimental results show that the initial con-

*通讯作者。

centration and persulfate concentration of samples have little effect on the plasma treatment of fumisulfuron, while pH has a great effect on the treatment effect of fumisulfuron. The optimal conditions for the treatment of fumisulfuron are 24 kV power supply voltage, 40 mg/L initial concentration, 3.5 g/L persulfate concentration, pH5.

Keywords

Corona Discharge, Nicosulfuron Degradation, Low Temperature Plasma

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着人口不断增长, 各国对于粮食的需求逐渐提高, 这就对农作物的产量有了更高的要求。为解决病虫害给农业生产过程带来的巨大经济损失, “农药”应运而生。通过广泛使用除草剂来改善农业生产环境, 可以提高农作物的产量, 为农业生产带来巨大的经济收益。其中, 磺酰脲类除草剂应具有高效、广谱、低毒、高选择性等特点从而得到了广泛的应用[1]。

磺酰脲类除草剂是目前世界上使用量最大的一类除草剂, 其是由美国杜邦公司于 20 世纪 70 年代开发出的一种选择性内吸传导型除草剂[2] [3] [4]。其在使用过程中可以使植物的植物体内乙酰乳酸合成酶或乙酸羟酸合成酶失去活性, 从而阻止细胞生长使植物枯死。其可以高效去除敏感作物, 但对于耐受作物基本无害。

烟嘧磺隆(Nicosulfuron)又名烟磺隆、玉农乐, 是目前全球范围内消费量最高的磺酰脲类除草剂之一, 其在我国的消费年消费量也达到了 2000 吨以上[5]。其一般用于对玉米田中一年生和多年生禾本科杂草、莎草和某些阔叶杂草的防除。烟嘧磺隆自引入我国以来, 由于其高效、用量小、对玉米作物安全等优点得到了广泛的应用, 已成为我国北方夏季玉米农田的首选。但作为一种长残效类除草剂, 烟嘧磺隆在施用后可以通过沉淀、吸附、溶解等多种环境行为在环境中迁移, 其潜在的危害不可估量。据相关显示, 大量使用烟嘧磺隆可能会对农作物造成药害和爆发抗性杂草灾害[6], 故需要找到一种有效处理水体中烟嘧磺隆残留的方法。

目前对于烟嘧磺隆的降解进行的研究还不够成熟, 主要集中在微生物降解方面[7]。此外还有采用光催化氧化和电化学氧化法[8]等处理烟嘧磺隆的相关研究。Lu 等研究发现枯草芽孢杆菌 YB1 和黑曲霉 YF1 单独降解烟嘧磺隆在最佳条件下降解效率分别为 87.9%和 98.8%。Zhao 等研究利用受污染土壤中分离出的硝基还原假单胞菌对烟嘧磺隆进行降解处理, 实验发现动力学遵循一阶模型。Benzi 等采用高效液相色谱 - 质谱法确定了光诱导烟嘧磺隆降解的五种产物。Chen 等制备了三种基于 IrO₂ 的 DSA 电极来电解烟嘧磺隆[9] [10] [11] [12]。但以上处理方法均不能实现快速地对烟嘧磺隆进行处理, 且存在各自的缺点, 为探究一种在短时间内对水中烟嘧磺隆处理的技术, 本实验采用了低温等离子体法对其进行研究。

等离子体是自然界的第四种物质状态, 由电子、离子及处于固态和激发态的中性物质构成。其在宇宙中存在率达 99%, 而在大气层内, 某种气体在受到外来作用时(一般为高温或强电磁场), 气体内的自由电子受力加速, 然后其中的各种中性粒子撞击, 从而时气体分子中的电子与原子核分离, 产生自由电子和离子。新形成的自由电子继续受力加速、碰撞, 发生电子雪崩, 整个过程称为气体的离子化。离子

化后的气体虽然含有各种阴阳离子、自由电子、中性粒子等，但整体呈现电中性，因此被称为“等离子体”。

低温等离子体放电根据气体放电形式可分为电晕放电(corona discharge)、辉光放电(glow discharge)和流注放电(streamer discharge)。等本文采用了以气液两相为放电背景的电晕放电针板式反应器对水中烟嘧磺隆进行处理。电晕放电可以通过产生自由电子和活性物质等直接和间接方法对水中有机污染物进行处理，从而使污染物矿化。相较于传统处理方法，其具有反应快速、能耗低、处理效率高和随开随停等特点，对于各种类型的污染物都能有效地进行处理。

2. 材料与方法

2.1. 材料与仪器

烟嘧磺隆原药；超纯水机；分析天平；容量瓶；超声清洗仪；注射器；液相采样瓶；滤膜；高压直流电源；电晕放电反应器；高效液相色谱仪。

2.2. 实验方法

实验流程图如图 1 所示，主要由高压直流电源、等离子体发生器、电晕放电反应器组成。

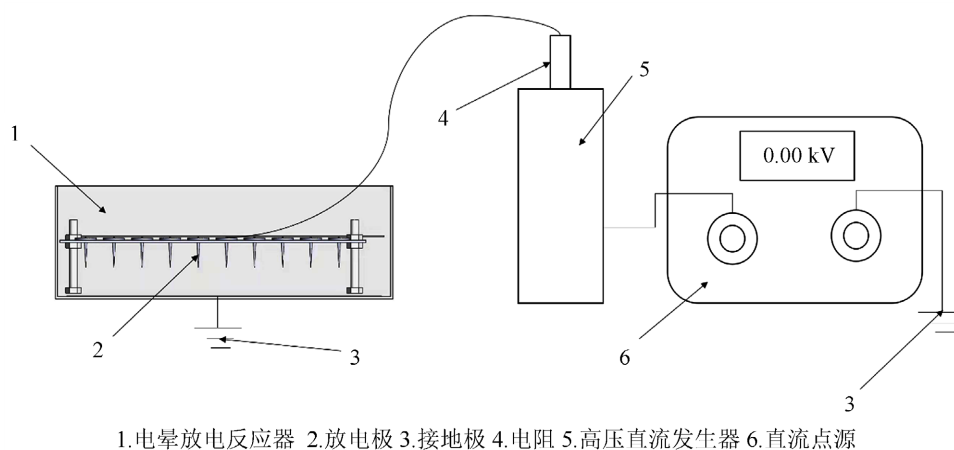


Figure 1. Experimental flow chart

图 1. 实验流程图

实验流程图如图 1 所示，主要由高压直流电源、等离子体发生器、电晕放电反应器组成。

通过预实验发现单纯采用电晕放电等离子体处理烟嘧磺隆的效果不理想，推测放电反应过程中产生的自由基·OH 等无法有效降解烟嘧磺隆。后续加入过硫酸钠作为氧化剂与电晕放电等离子体协同处理烟嘧磺隆，得到了良好的降解效果。实验过程中，首先准确称量 200 mL 的烟嘧磺隆溶液作为实验样品，经过前处理缓慢倒入反应器中准备进行处理。启动前首先检查电源线路是否完整，确认无误的情况下，打开电源开关，此时电源为低电压输出模式，按下电源上的红色按钮时电源进入高压模式。匀速转动电源上的旋钮时电源电压逐渐增大，待放电电压增大至可以在稳定状态下处理样品后保持电压不变持续对烟嘧磺隆进行处理。

2.3. 分析方法

处理后烟嘧磺隆样品降解率采用高效液相色谱进行检测，取实验后烟嘧磺隆溶液约 0.5 mL，通过 0.22

μm 的有机滤膜对其进行过滤, 然后加入到高效液相色谱测定的棕色取样瓶中, 之后将其放入高效液相色谱仪中进行检测。

2.3.1. 烟嘧磺隆高效液相色谱检测条件

通过查阅文献, 确定了烟嘧磺隆检测条件为: 烟嘧磺隆的流动相选用了乙腈: 0.1% 乙酸水溶液(65:35) 的条件。结合实验室条件, 选用了色谱柱为德国安捷伦 C18 色谱柱(4.6*250 mm, 5 μm); 检测波长为 241 nm; 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$, 进样量: 20 μL , 流速 1 ml/min。

2.3.2. 烟嘧磺隆降解率计算

采集经过电晕放电等离子体处理前后的样品, 利用高效液相色谱进行检测, 得到烟嘧磺隆处理前后的浓度。烟嘧磺隆降解率可以通过下式[13]进行计算:

$$\eta(\%) = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \times 100\% \quad \#(1)$$

式中, η 为烟嘧磺隆降解率; c_1 为处理前烟嘧磺隆浓度, mg/L; c_2 为处理后烟嘧磺隆浓度, mg/L。

3. 结果与讨论

3.1. 初始浓度对烟嘧磺隆处理效果影响

使用高效液相色谱法对处理前后的烟嘧磺隆样品进行了检测, 由式(1)可计算出经过电晕放电处理后的烟嘧磺隆降解率, 选取了电源电压 24 kV, 添加过硫酸盐质量 2.5 g/L 处理条件下, 通过改变样品中烟嘧磺隆初始浓度, 探究了不同初始浓度对电晕放电处理水中烟嘧磺隆的影响, 结果如图 2 所示。

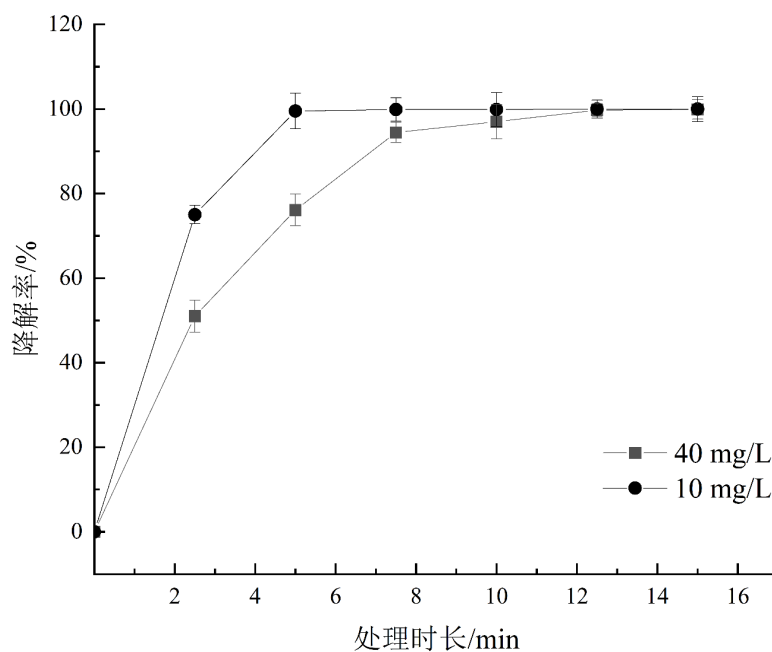


Figure 2. Degradation rate versus initial concentration
图 2. 降解率与初始浓度的关系

由图可知, 当处理时长为 2.5 min 时, 随着烟嘧磺隆水溶液初始浓度由 40 mg/L 减小到 10 mg/L 时, 反应器对于烟嘧磺隆的降解率从 51.01% 增加到 57.01%, 这说明在目前所采用的浓度下, 电晕放电等离

子体对于水中烟嘧磺隆的处理速率并未达到最高, 所以初始浓度的变化并未对烟嘧磺隆的降解速率产生太大影响。当处理时长为 5 min 时, 初始浓度为 10 mg/L 的烟嘧磺隆样品已基本完全降解, 而初始浓度为 40 mg/L 的烟嘧磺隆样品降解率仅达到了 76.12%, 这说明在放电反应过程中, 烟嘧磺隆的降解产物对电晕放电等离子体的放电现象产生了一定影响, 如电导率变化干扰了两极间等离子体的形成。当处理时长为 10 min 时, 两种浓度的样品均基本完全降解, 处理效果良好。

3.2. 过硫酸盐浓度对烟嘧磺隆处理效果影响

选取了电源电压 24 kV, 初始浓度 40 mg/L 处理条件下通过改变添加到样品中过硫酸钠的质量, 探究不同过硫酸盐浓度对电晕放电处理水中烟嘧磺隆的影响, 将检测结果代入式(1)中得到烟嘧磺隆降解率, 结果如图 3 所示。

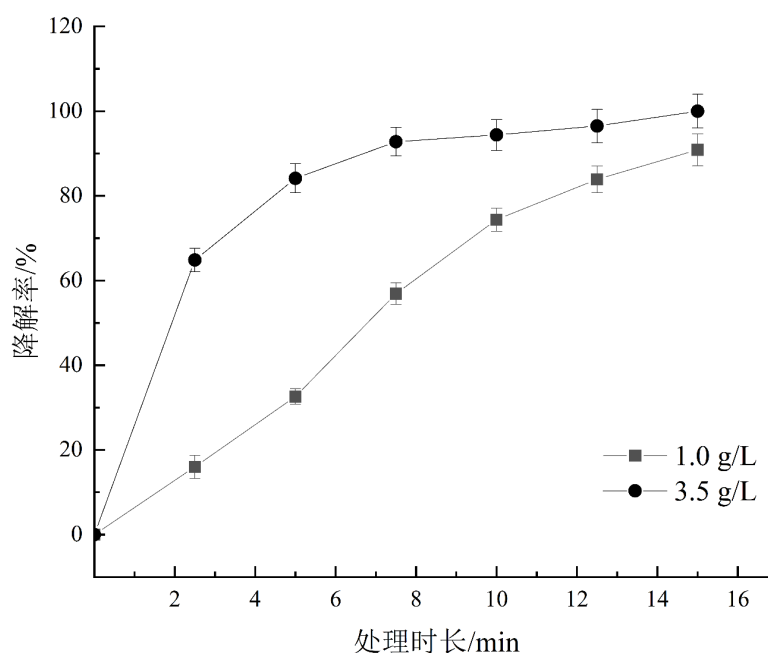


Figure 3. Degradation rate as a function of persulfate concentration
图 3. 降解率与过硫酸盐浓度的关系

由图 3 可知, 随着样品中过硫酸盐浓度的增大, 等离子体对烟嘧磺隆的降解率也逐渐增大。当处理时长为 2.5 min 时, 添加了 3.5 g/L 过硫酸钠的样品与添加了 1.0 g/L 过硫酸钠的样品的降解率差距最大, 分别为 64.84% 和 50.75%, 之后两者的差距逐渐减小, 直至完全降解。这种现象说明随着溶液中烟嘧磺隆浓度的降低, 过量的过硫酸钠无法与更多的烟嘧磺隆结合发生反应, 导致其降解速率逐渐降低。添加了 1.0 g/L 过硫酸钠也可以达到与更高过硫酸钠浓度相近的效果, 故少量的过硫酸钠对于电晕放电等离子体协同体系降解烟嘧磺隆就可以起到较好的处理效果。

3.3. 不同初始 pH 对烟嘧磺隆降解率的影响

选取了电源电压 24 kV, 过硫酸盐质量 2.5 g/L, 样品初始浓度 40 mg/L 处理条件下, 通过改变样品的 pH, 探究了不同 pH 对电晕放电处理烟嘧磺隆的影响, 将检测结果代入式(1)中得到烟嘧磺隆降解率, 结果如图 4 所示。

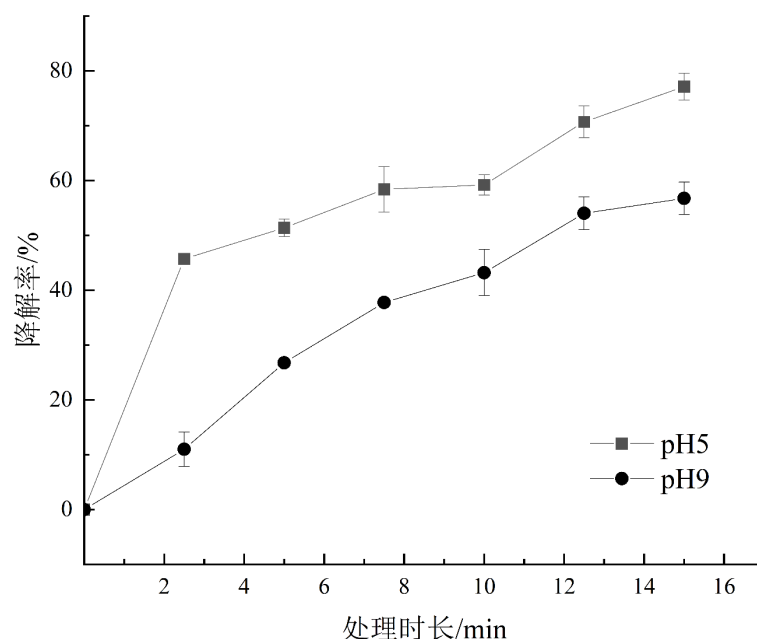


Figure 4. Degradation rate as a function of pH

图 4. 降解率与 pH 的关系

由图 4 可知, 随着溶液中 pH 逐渐升高, 等离子体处理烟嘧磺隆的降解率逐渐降低。这是因为等离子体处理烟嘧磺隆的降解能力会随着溶液 pH 的升高而降低, 在等离子体放电反应的过程中, 可以产生大量的自由基如 $\cdot\text{OH}$ 、过硫酸盐等可以与烟嘧磺隆进行反应从而降解烟嘧磺隆, 而 pH 的升高抑制了自由基的产生。此外, 烟嘧磺隆本身呈弱酸性, 其 30 mg/L 溶液的 pH 为 4, 故 pH5 条件下烟嘧磺隆降解率也低于未调节 pH 状态下的烟嘧磺隆降解率。通过观察图中曲线, 随着降解率的升高, 等离子体对烟嘧磺隆的降解能力进一步下降, 这是因为随着反应进行, 烟嘧磺隆被分解, 溶液 pH 升高所导致的。

4. 结论

1) 烟嘧磺隆的初始浓度和过硫酸盐浓度升高均能提高烟嘧磺隆的降解率, 但二者对处理效果的影响较小。这是因为等离子体活化过硫酸盐体系处理烟嘧磺隆降解效果比较好从而降低了这两种因素对反应过程的影响。

2) 溶液 pH 升高会有效降低等离子体处理烟嘧磺隆的降解率, 这是因为 pH 升高阻碍了溶液中自由基的产生。

参考文献

- [1] 杨森, 吴勇, 刘洪明. 磺酰脲类除草剂的研究进展[J]. 现代农药, 2022, 21(2): 14-21.
- [2] 甄英琴, 垢敬, 李崑, 周光理. 浅谈磺酰脲类除草剂的发展现状[J]. 天津农林科技, 2004(5): 22-24.
- [3] 刘祥英, 柏连阳. 磺酰脲类除草剂及其安全剂研究进展[J]. 杂草科学, 2005(1): 1-4.
- [4] 张一宾. 磺酰脲类除草剂的世界市场、品种及中间体[J]. 现代农药, 2010, 9(3): 6-9, 22.
- [5] 卢宗志, 张朝贤, 傅俊范, 李贵军. 稻田雨久花对苄嘧磺隆的抗药性[J]. 植物保护学报, 2009, 36(4): 354-358.
- [6] 刘金胜, 寇俊杰, 刘桂龙. 磺酰脲类除草剂的应用研究进展[J]. 农药, 2007, 46(3): 145-147.
- [7] 赵卫松. 烟嘧磺隆和噻吩磺隆微生物降解研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国农业大学, 2015.
- [8] 陈凡立. 农药除草剂类环境有机污染物降解行为研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 齐鲁工业大学, 2016.

- [9] Lu, X.H., Kang, Z.H., Tao, B., Wanga, Y.N., Dongb, J.G. and Zhang, J.L. (2012) Degradation of Nicosulfuron by *Bacillus subtilis* YB1 and *Aspergillus niger* YF1. *Applied Biochemistry and Microbiology*, **48**, 510-515. <https://doi.org/10.1134/S0003683812050079>
- [10] Zhao, H., Zhu, J., Liu, S. and Zhou, X. (2018) Kinetics Study of Nicosulfuron Degradation by a *Pseudomonas nitro-reducens* Strain NSA02. *Biodegradation*, **29**, 271-283. <https://doi.org/10.1007/s10532-018-9828-y>
- [11] Benzi, M., Robotti, E. and Gianotti, V. (2011) HPLC-DAD-MSⁿ to Investigate the Photodegradation Pathway of Nicosulfuron in Aqueous Solution. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **399**, 1705-1714. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4467-0>
- [12] Zhao, R., Zhang, X., Chen, F., Man, X. and Jiang, W. (2019) Study on Electrochemical Degradation of Nicosulfuron by IrO₂-Based DSA Electrodes: Performance, Kinetics, and Degradation Mechanism. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **16**, Article No. 343. <https://doi.org/10.3390/ijerph16030343>
- [13] 刘颖轩. 电催化氧化法处理难生物降解工业有机废水的应用现状[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(8): 219-220.